

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b> <b>C14C 9/02, C08G 77/38</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 93/22464</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>11. November 1993 (11.11.93)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP93/00983</b>		<b>(74) Anwalt:</b> <b>KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE).</b>	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>23. April 1993 (23.04.93)</b>		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> <b>AU, BR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> <b>P 42 14 150.8 29. April 1992 (29.04.92) DE</b>		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> <b>CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-4150 Krefeld (DE).</b>			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> <b>LOHmann, Helmut [DE/DE]; Heidedyk 28, D-4150 Krefeld (DE). KAUSSEN, Manfred [DE/DE]; Herrenbergstraße 57, D-5100 Aachen (DE). STRIBOS, Leonardus [DE/DE]; Sternstraße 37 c, D-4154 Tönisvorst (DE). INGER, Waldemar [DE/DE]; Kolpingstraße 34 a, D-4150 Krefeld 11 (DE).</b>			
<b>(54) Title:</b> <b>PROCESS AND AGENTS FOR WATERPROOFING MATERIALS HAVING A FIBROUS STRUCTURE</b>			
<b>(54) Bezeichnung:</b> <b>VERFAHREN ZUR HYDROPHOBIERUNG VON MATERIALIEN FASERIGER STRUKTUR UND MITTEL ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS</b>			
<b>(57) Abstract</b>			
A process is disclosed for waterproofing materials having a fibrous structure, such as leather, Persians or leather replacement materials by using waterproofing agents containing sulphosuccinic acid esters. Also disclosed are waterproofing agents used to carry out this process. The sulphosuccinic acid esters are prepared by reacting maleic anhydride with monohydric or polyhydric alcohols, then by sulphitizing them. Reactive siloxanes may also be used as polyhydric alcohols.			
<b>(57) Zusammenfassung</b>			
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur wie Leder, Pelzfelle oder Lederaustauschstoffe unter Verwendung von Sulfobernsteinsäureestern enthaltenden Hydrophobiermitteln und Hydrophobiermittel zur Durchführung des Verfahrens. Die verwendeten Sulfobernsteinsäureester werden durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen und nachfolgender Sulfitierung hergestellt, wobei als mehrwertige Alkohole auch reaktive Siloxane verwendet werden können.			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

**Verfahren zur Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur und Mittel zur Durchführung des Verfahrens**

Die Erfindung betrifft die Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur, insbesondere von Leder, Pelzfellern, Leder austauschstoffen unter Verwendung von Sulfobornsteinsäureester enthaltenden Hydrophobiermitteln und Hydrophobiermittel zur Durchführung des Verfahrens. Sulfobornsteinsäureester finden auf Grund ihres milden Tensidcharakters (gute dermatologische Verträglichkeit) zunehmende Verbreitung in Shampoos, Schaumbädern und Kosmetika (personal care products), wo normalerweise ihre gute Emulgierwirkung, hohes Schaumvermögen und gute Wasch-, d. h. Netzmittelwirkung, gezielt genutzt wird.

Die Verwendung von Sulfosuccinaten im Rahmen der Lederherstellung wird in der DE-OS 16 69 347 und der DE-OS 34 19 405 beschrieben, wo ihr Einsatz als Fettungsmittel in der Hauptfettung bzw. in der Gerbung und Nachgerbung beansprucht wird.

Die Emulgatoreigenschaften von Sulfobornsteinsäuremonoestern werden in der DE-OS 35 07 241 dazu genutzt, in Kombination mit imprägnierenden und/oder hydrophobierenden Fettungsmitteln wasserabweisende Eigenschaften des behandelten Leders zu erzielen, wobei eine anschließende Fixierung mit Chrom- und/oder Aluminiumsalzen durchgeführt wird und dadurch eine Umwandlung des hydrophilen W/O-Emulgators in hydrophobierende Metallkomplexsalze erfolgt. Die Mitwendung von Sulfobornsteinsäuremonoestern bei der imprägnierenden und/oder hydrophobierenden Fettung dient

einer bewußten Erhöhung der Stabilität der Lickeremulsion. Emulgiert bzw. stabilisiert werden können neben den imprägnierenden Fettungsmitteln aus der Gruppe oxidierter oder oxidiert und teilsulfierter C<sub>18-26</sub>-Kohlenwasserstoffe oder C<sub>32-40</sub>-Wachse, Phosphorsäuremono-C<sub>12-24</sub>-alkylester, Partialester von Polycarbonsäuren wie Citronensäure-C<sub>16-24</sub>-alkylester, Partialester von Polyalkoholen wie Sorbitan- und Pentaerythrit-C<sub>16-24</sub>-fettsäureester sowohl unbehandelte Öle (Neutralöle) wie langkettige Kohlenwasserstoffe, Chlorparaffin, tierische und vegetabile Öle und Fette bzw. deren Methylester und chlorierte Fettsäuremethylester, als auch sulfatierte, sulfitierte und/oder synthetische Fettungsmittel auf Basis von Chlorparaffinsulfonaten.

Eine Verbesserung der Hydrophobierwirkung gegenüber dem zuletzt beschriebenen Verfahren erzielt man im wesentlichen durch Substitution der Sulfobernsteinsäuremonoester gegen Sulfobernsteinsäuremonoamide. Nachteil ist jedoch auch bei diesem in der DE-OS 36 20 780 beschriebenen Verfahren, daß eine nachträgliche Fixierung mit Chrom-, Aluminium-, Titan- und/oder Zirkonsalzen obligatorisch ist. Diese Fixierung erfolgt in der Praxis überwiegend durch Einsatz von Chromsalzen.

Aus der EP 02 13 480 ist bekannt, daß die Hydrophobierung von Ledern und Pelzen mit einem Silikonöl und dem Salz einer N-(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl)aminoäure als Emulgator erfolgt, wobei gegebenenfalls mit einem in der Gerberei üblichen Metallsalz nachbehandelt werden kann. Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Verzicht auf die Metallsalzfixierung nur zu unzureichenden Hydrophobierergebnissen führt.

In vielen Ländern verschärfen sich jedoch die Auflagen bezüglich des Chromgehaltes im Abwasser. Bekanntlich wird bei Verwendung konventioneller Chromgerbstoffe ein nicht unerheblicher Teil von der Lederfaser nicht gebunden und gelangt deshalb über Wasch- und Spülvorgänge ins Abwasser. Bei Einsatz hochauszehrender Chromgerbstoffe ist dieser Anteil zwar geringer, liegt jedoch in der Praxis ebenfalls oberhalb der geforderten sehr niedrigen Werte.

Weiterhin ist in der EP 03 24 345 ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen mit einem carboxylgruppenhaltigen Polysiloxan beschrieben, dessen Carboxylgruppen in neutralisierter Form vorliegen. Das dort beschriebene Verfahren arbeitet in Abwesenheit von Emulgatoren und ohne Nachbehandlung mit mineralischen Gerbstoffen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Substanzen und Verfahrensweisen bereitzustellen, die aus wässriger Flotte appliziert hydrophobierte Leder ergeben, ohne eine nachträgliche Behandlung mit Mineralsalzen durchführen zu müssen, um die genannte Abwasserkontamination zu vermeiden.

Gelöst wurde die Aufgabe durch Behandlung chromgegerbter, neutralisierter und gewaschener Leder mit Sulfobernsteinsäuremonoester und/oder Organosilikomonosulfosuccinat enthaltenden Hydrophobierungsmitteln. Dabei wurde überraschenderweise festgestellt, daß nach dem Absäuern auf eine zusätzliche, bisher übliche Metallsalzfixierung verzichtet werden kann.

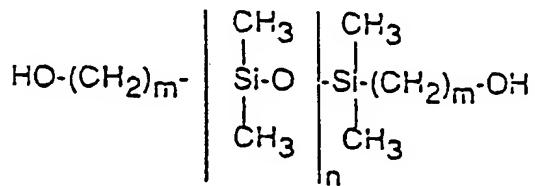
Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Hydrophobierung von Materialien faseriger Struktur, insbesondere

von Leder, Pelzen und Lederaustauschstoffen unter Verwendung von Sulfobernsteinsäuremonoestern enthaltenden Hydrophobiermitteln in wässriger Flotte ohne Mineralsalzfixierung. Gegenstand der Erfindung sind ferner Hydrophobiermittel zur Durchführung des Verfahrens auf der Basis von Sulfobernsteinsäuremonoestern, insbesondere fettend wirkende Hydrophobiermittel auf der Basis von speziellen Sulfobernsteinsäuremonoestern, nämlich Organosilikondi-(monosulfosuccinaten). Werden als Sulfobernsteinsäuremonoester Organosilikondi-(monosulfosuccinate) eingesetzt, so können sie allein zur Hydrophobierung verwendet werden. Andere Sulfosuccinate als die Organosilikondi-Derivate werden mit Mineralöl, Paraffin, Chlorparaffin und Silikonöl sowie deren Mischungen kombiniert und kommen als Hydrophobiermittel in dieser Form zur Anwendung. Aber auch die Organosilikondi-(monosulfosuccinate) können nicht nur allein sondern auch in Mischung mit anderen Sulfobernsteinsäuremonoestern und/oder anderen hydrophobierend wirkende Substanzen kombiniert werden. Diese Hydrophobiermittel können sowohl in einer einstufigen Arbeitsweise anstelle der Hauptfettung als auch im Sinne einer mehrstufigen Arbeitsweise in der Vorfettung, der Hauptfettung und gegebenenfalls in der Top-Fettung eingesetzt werden.

Die Herstellung der Sulfobernsteinsäuremonoester-Salze erfolgt durch Veresterung von Maleinsäureanhydrid mit 1 bis 2 Äquivalenten an Veresterungskomponente. Dieser Schritt wird bevorzugt in der Weise durchgeführt, daß bereits während der Veresterung Neutralöle zugegen sind. Anschließend erfolgt die Umsetzung des Halbesters mit, auf Maleinsäureanhydrid bezogen, 0,5 - 1,5 Äquivalenten eines Sulfits oder Bisulfits. Zur Veresterung eignen sich prinzipiell alle ein- oder mehrwertigen alkoholischen Komponenten mit einem

oder mehreren Alkylresten der Kettenlänge C<sub>12</sub> bis C<sub>40</sub>, vorzugsweise C<sub>16</sub> bis C<sub>28</sub> sowie Wollwachsalkohole. Diese können gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein. Ebenso können alkoxylierte Fettalkohole mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Anteilen von 1 - 10 Mol, vorzugsweise 2 - 5 Mol, pro Mol Fettalkohol und Fettsäuremono- und -diglyceride, deren Alkoxylierungsprodukte, Fettsäurepolyglykolester, mit Ethylen- und/oder Propylenoxid-Anteilen wie zuvor sowie Pentaerythrit- und Sorbitanfettsäureester verwendet werden. Polyole werden in solchen stöchiometrischen Verhältnissen mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt, daß pro Mol Maleinsäureanhydrid nur eine Carboxylgruppe die Esterbindung eingeht.

Als Polyole können auch reaktiven Siloxane, z. B. a, w-organofunktionelle Polysiloxane vom Typ



eingesetzt werden.

Die Zahl der wiederkehrenden Einheiten n beträgt ca. 10 bis ca. 30.

Als Neutralöle werden bevorzugt Mineralöle, Paraffine, Chlorparaffine und Silikonöle sowie deren Mischungen verwendet, aber auch tierische und/oder pflanzliche Öle und Fette wie Klauenöl, Fischöl, Talg, Palmöl u. ä..

Durch die Emulgierung der Neutralöle mit den beanspruchten Sulfosuccinaten bzw. deren Salzen wird ein synergistischer Effekt hinsichtlich der wasserabweisenden Ausrüstung erreicht. Optimale Wirkung wird bei einem Neutralölgehalt von ca. 25 - 30 % bezogen auf das Gesamtprodukt erreicht. Bei Verwendung von Mineralölen wirken paraffinbasiache tendenziell besser als naphthenbasiache.

Die zusätzliche Verwendung von Silikonölen, beispielsweise Dimethyl-, Diphenyl-polysiloxan unterstützt die wasserabweisenden Eigenschaften des Leders. Sie ist auch aus grifflichen Gründen interessant.

Zur Erzielung einer ausreichenden Emulsions- und Lederstabilität können bei der Sulfitierung gegebenenfalls hydrophobe Emulgatoren eingesetzt werden.

Zur Neutralisation eignen sich grundsätzlich Alkali-hydroxide, Ammoniak oder Alkanolamine.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, dabei gelten die üblichen Bezeichnungen von

SZ = Säurezahl

OHZ = Hydroxylzahl.

Alle Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent.

#### Beispiel 1

In einem beheizbaren 1,5 l-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter, wurden 127,29 g (0,338 Mol) eines technischen Gemisches langkettiger Fettalkohole C<sub>18</sub>-C<sub>26</sub> (OHZ: 149) vorgelegt und bei ca. 60° C geschmolzen. Nach vollständiger Schmelze wurden 310 g paraffinisches Mineralöl und 39,4 g Polydimethylsiloxan (Viskosität: 350 m Pa·s) zugegeben und homogenisiert.

Danach erfolgte die Zugabe der äquivalenten Menge (33,15 g = 0,338 Mol) Maleinsäureanhydrid. Das Gemisch wurde in der ersten Stunde auf 75° C, anschließend bei 85 - 90° C eine weitere Stunde gerührt.

Die Umsetzung zum Halbester wird durch die Bestimmung der Säurezahl (SZ: 0,65 - 0,68 mmol/g) kontrolliert.

Die anschließende Sulfitierung wurde bei 85 - 95° C mit einer 25%igen Sulfit-Lösung durchgeführt (48,29 g Natriumdisulfit, 0,254 Mol, entsprechend 150 % d. Th., in 144,9 g Wasser). Die Zugabe erfolgt so, daß die Temperatur 80° C nicht unterschreitet. Die gesamte Sulfitierung ist nach 3 - 4 Stunden beendet.

Durch die Zugabe von 50%iger Natronlauge und 60° C warmem gereinigtem Wasser wird das Produkt auf einen pH-Wert von 6,5 - 7,5 und einen Wassergehalt von ca. 42 % eingestellt.

#### Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 101,68 g (0,27 Mol) des Fettalkoholgemisches in 247,7 g paraffinischem Mineralöl und

31,2 g Polydimethylsiloxan (Viskosität: 350 mPa·s) mit 26,49 g (0,27 Mol) Maleinsäureanhydrid umgesetzt.

Vor der Sulfitierung wurden 23,0 g Sulfobernsteinsäuremonoester auf Basis des in Beispiel 1 verwendeten, mit durchschnittlich 3 Mol Ethylenoxid umgesetzten Fettalkohols, in Form einer 50%igen wäßrigen Einstellung zugegeben. Die anschließende Umsetzung zum Sulfobernsteinsäureester mit einer 25%igen Sulfitlösung (23,1 g Natriumdisulfit, 0,12 Mol, entsprechend 90 % d. Th., in 69,3 g Wasser) erfolgte wie in Beispiel 1.

Durch die Zugabe von Monoethanolamin und 60° C warmem gereinigtem Wasser wird das Produkt auf einen pH-Wert von 6,5 - 7,5 und auf einen Wassergehalt von etwa 50 % eingestellt.

### Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 124,28 g (0,33 Mol) eines Fettalkoholgemisches in 255,15 g paraffinischem Mineralöl mit 32,37 g (0,33 Mol) Maleinsäureanhydrid umgesetzt.

Vor der Sulfitierung wurden 51,0 g eines Fettalkoholes  $C_{12}$ - $C_{18}$  zugegeben. Die Sulfitierung wurde unter äußerer Bedingungen wie in Beispiel 1, jedoch mit einer mit Ammoniakwasser auf pH 7 eingestellten 25%igen Sulfit-Lösung (31,37 g Natriumdisulfit, 0,165 Mol, 100 % d. Th., in 94,1 g Wasser) durchgeführt.

Durch Zugabe von 60° C warmem gereinigtem Wasser wird das Produkt auf einen Wassergehalt von ca. 50 % eingestellt.

### Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden 127,29 g (0,338 Mol) des Fett-

alkoholgemisches in 320 g paraffinischem Mineralöl und 39,4 g Polydimethylsiloxan (Viskosität: 350 mPa·s) mit 33,15 g (0,338 Mol) Maleinsäureanhydrid umgesetzt.

Anschließend wurden als Coemulgator 10 g des Reaktionsproduktes aus Oleylamin und Acrylsäure sowie Maleinsäureanhydrid gemäß DP-Anmeldung 36 36 497, neutralisiert mit Natronlauge, in Form einer 25%igen wäßrigen Emulsion zugegeben und analog Beispiel 1 mit einer 25%igen Sulfit-Lösung (48,29 g Natriumdisulfit, 0,254 Mol, 150 % d. Th., in 144,9 g Wasser) sulfitiert.

Durch die Zugabe von Natronlauge und Wasser wird das Produkt auf einen pH-Wert von 6,5 - 7,5 und einen Wassergehalt von ca. 39 % eingestellt.

#### Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden 121,87 g (0,467 Mol) eines Talgfettalkoholes (OHZ: 215) in 251,5 g eines paraffinischen Mineralöles mit 45,81 g (0,467 Mol) Maleinsäureanhydrid umgesetzt.

Die Sulfitierung mit einer 25%igen Sulfit-Lösung (44,3 g Natriumdisulfit, 0,233 Mol, 100 % d. Th., in 132,9 g Wasser) erfolgte wie in Beispiel 1.

Durch die Zugabe von Monoethanolamin und Wasser wird das Produkt auf einen pH-Wert von 7,0 - 7,5 und auf einen Wassergehalt von ca. 50 % eingestellt.

#### Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wurden 96,72 g (0,412 Mol) eines ethoxierten Talgfettalkohols mit durchschnittlich 3 Mol Ethylenoxid in 279 g eines paraffinischen Mineralöles mit 40,41

g (0,412 Mol) Maleinsäureanhydrid umgesetzt.

Die Sulfitierung analog Beispiel 1 wurde mit einer 25%igen Sulfit-Lösung (39,16 g Natriumdisulfit, 0,206 Mol, 100 % d. Th., in 117,5 g Wasser) durchgeführt.

Durch die Zugabe von Monoethanolamin und Wasser wird das Produkt auf einen pH-Wert von 7,0 - 7,5 und auf einen Wassergehalt von ca. 50 % eingestellt.

#### Beispiel 7

Analog Beispiel 1 wurden 142,42 g (0,33 Mol) des dort verwendeten Fettalkoholgemisches, jedoch mit durchschnittlich 3 Mol Ethylenoxid umgesetzt (OHZ: 130), in 262 g paraffinischem Mineralöl mit 32,37 g (0,33 Mol) Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht.

Die Sulfitierung wie in Beispiel 1 erfolgte mit einer 25%igen Sulfit-Lösung (31,37 g Natriumdisulfit, 0,165 Mol, 100 % d. Th., in 94,1 g Wasser).

Durch die Zugabe von Monoethanolamin und Wasser wird das Produkt auf einen pH-Wert von 7,0 - 7,5 und einen Wassergehalt von ca. 50 % eingestellt.

#### Beispiel 8

In einer Apparatur wie in Beispiel 1 wurden 349,13 g (0,14 Mol) eines  $\omega$ ,  $\omega$ -hydroxyorganofunktionellen Polydimethylsiloxans (ca. 30 Dimethylsiloxan-Einheiten, OHZ: ca. 45) mit 27,47 g (0,28 Mol) Maleinsäureanhydrid analog Beispiel 1 umgesetzt.

Als Coemulgator wurden 100 g des Reaktionsproduktes gemäß DP-Anmeldung 36 36 497 (s. Beispiel 4), neutralisiert und

Natronlauge, in Form einer 25%igen wässrigen Emulsion zugegeben.

Die Sulfitierung wie in Beispiel 1 erfolgte mit einer 25%igen Sulfit-Lösung (26,62 g Natriumdisulfit, 0,14 Mol, 100 % d. Th., in 79,9 g Wasser).

Durch die Zugabe von Natronlauge und Wasser wird das Produkt auf einen pH-Wert von 8,0 - 8,5 und einen Wassergehalt von etwa 45 % eingestellt.

## Anwendungsbeispiel 1

Die Produkte aus Beispiel 1 - 8 wurden wie folgt auf Rindspalt getestet:

Material: Vollchromgegerbter Rindspalt

Falzstärke: 1,3 - 1,4 mm

%-Angaben bezogen auf Falzgewicht

<b>NEUTRALISATION:</b>	300 %	Wasser	35° C		
Flotte ab					
	150 %	Wasser	35° C		
	1 %	Natriumformiat		ungel.	10 Min.
	1 %	Natriumcarbonat		1:10	60 Min.
Flotte ab		pH: ca. 6			
<b>WASCHEN:</b>	300 %	Wasser	55° C		10 Min.
Flotte ab					
<b>HYDROPHOBIERUNG:</b>	150 %	Wasser	55° C		
	7,5 %	w.S. an erfundungsgemäßem			
	1 %	Produkt	1:4/60° C	60 Min.	
		Ameisensäure	1:5	20 Min.	
		pH: ca. 4,2			
<b>spülen:</b>		Wasser	25° C		10 Min.

über Nacht auf Bock,  
hängend trocknen,  
anfeuchten,  
stollen.

## Prüfung im Bally-Penetrometer:

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8	
Wasserdurchtritt bei 10 % Stauchung in Min.	>420	185	125	>420	62	50	103	>420	
Wasseraufnahme	17 % nach 7 h	28 % nach 4 h	25 % nach 3 h	11 % nach 7 h	26 % nach 1 h	36 % nach 2 h	32 % nach 2 h	11 % nach 7 h	

## Anwendungsbeispiel 2

Hydrophobierte Handschuhnappa - Naturell

Material: Chromgegerbte Haarschafe, abgewelkt.

%-Angaben bezogen auf Abweigewicht

<u>WASCHEN:</u> Flotte ablassen	300	%	Wasser	35° C	15 Min.
<u>NEUTRALISATION:</u>	100	%	Wasser	35° C	
	1	%	Natriumbikarbonat		1:10
			pH: 6		30 Min.
Flotte ablassen					
<u>WASCHEN:</u> Flotte ablassen	300	%	Wasser	60° C	10 Min.
<u>HYDROPHOBIERUNG:</u>	100	%	Wasser	60° C	
	20	%	Produkt		
			gemäß Beispiel 1		1:4/60° C
			Ameisensäure		60 Min.
	+	1,0 %			1:10
			pH: ca. 3,5		2 x à 15 Min.
					+ 20 Min.
spülen:			Wasser	25° C	10 Min.

Leder über Nacht auf Bock,  
vakuumtrocknen bei 60° C/3 Min.,  
hängend austrocknen,  
anfeuchten,  
stollen,  
milden.

## Anwendungsbeispiel 3

Material: gefärbte Lammpelz-Velours  
Flottenverhältnis 1 : 10 bezogen auf Trockengewicht  
Im Anschluß an die Färbung des Pelzleders:

## 14

<b>spülen:</b>		Wasser	45° C		10 Min.
<b><u>HYDROPHOBIERUNG:</u></b>					
	0,3 g/l	Wasser	45° C		
+ 8 - 10 g/l		Ammoniak		1 : 5	5 Min.
		Produkt gemäß			
		Beispiel 1		1 : 4 / 60° C	90 Min.
+ 0,7 ml/l		Ameisensäure		1 : 5	30 Min.
		Flotten-pH: ca. 4			
<b>spülen:</b>		Wasser	25° C		
	0,2 ml/l	Ameisensäure		1 : 5	10 Min.

Felle über Nacht auf Bock,  
 zentrifugieren,  
 naß spannen,  
 anfeuchten,  
 stollen,  
 rauhen,  
 scheren,  
 bügeln.

Man erhält weiche wattige Pelzvelours mit einem ausgeprägten Abperleffekt.

15  
Ansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung wasserabweisender Materialien faseriger Struktur, insbesondere Leder und Pelz, unter Verwendung von Sulfobernsteinsäuremonoestern, dadurch gekennzeichnet, daß man Leder und Pelze in wäßriger Flotte mit Sulfobernsteinsäuremonoester enthaltenden Hydrophobiermitteln behandelt, ohne eine Mineralsalzfixierung durchzuführen.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Hydrophobiermittel verwendet werden, die als Sulfobernsteinsäuremonoester Organosilikondi-(monosulfosuccinate) enthalten oder daraus bestehen.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Succinate mit Neutralölen wie Mineralöl, Paraffin, Chlorparaffin, Silikonöl, tierisches und/oder pflanzliches Fett und Öl bzw. deren Kombinationen verwendet werden.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Einsatz in der Hauptfettung allein oder mehrstufig in Vor-, Haupt- und Top-Fettung erfolgt.
- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Sulfobernsteinsäureester durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit alkoholischen Komponenten und anschließende Sulfitierung hergestellt werden.
- 6) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als alkoholische Komponenten ein- oder mehrwertige Alkohole mit einem oder mehreren Alkylresten der Kettenlänge C<sub>12-40</sub>, vorzugsweise C<sub>16-28</sub> und/oder Wollwachsalkohole eingesetzt werden.
- 7) Verfahren nach Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß Maleinsäureanhydrid mit ein bis zwei Äquivalenten

## 16

alkoholischer Komponente umgesetzt werden.

8) Verfahren nach Ansprüchen 5 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß als alkoholische Komponente alkoxilierte Fettalkohole mit EO- und/oder PO -Anteilen von 1 - 10 Mol, vorzugsweise 2 - 5 Mol, pro Mol Fettalkohol eingesetzt werden.

9) Verfahren nach Ansprüchen 6 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor bzw. während der Sulfitierung des Maleinsäureesters Coemulgatoren verwendet werden.

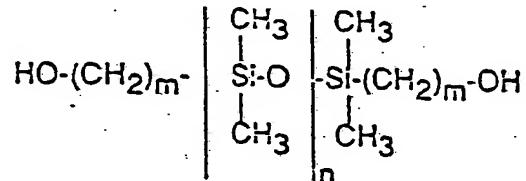
10) Verfahren nach Ansprüchen 5 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Maleinsäureesters mit 0,5 - 1,5 Äquivalenten eines Sulfits oder Bisulfits erfolgt.

11) Verfahren nach Ansprüchen 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfosuccinate in Form ihrer Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Alkanolaminsalze verwendet werden.

12) Hydrophobiermittel zur Durchführung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 - 11, gekennzeichnet durch einen Gehalt von Sulfobernsteinsäuremonoestern.

13) Hydrophobiermittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Sulfobernsteinsäuremonoester Organo-silikondi-(monosulfosuccinate) enthalten oder daraus bestehen.

14) Neue Sulfobernsteinsäuremonoester, erhältlich durch Umsetzung von  $\alpha, \omega$ -organofunktionellen Polysiloxanen der Formel



worin n eine Zahl von 10 bis 30 beträgt, mit Maleinsäureanhydrid und nachfolgender Sulfitierung.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00983

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> C14C9/02; C08G77/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> C14C ; C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 431 609 (WACKER-CHEMIE GMBH) 12 June 1991 see the whole document	14
X	EP,A,0 283 156 (DOW CORNING LTD.) 21 September 1988 see claims	14
A	DE,A,3 419 405 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 28 November 1985	1-13
A	DE,A,3 317 422 (DR. TH. BOEHME KG CHEM. FABRIK GMBH.) 6 November 1986 see the whole document	1-13
		./.

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search <b>11 August 1993 (11.08.93)</b>	Date of mailing of the international search report <b>18 August 1993 (18.08.93)</b>
Name and mailing address of the ISA/ <b>EUROPEAN PATENT OFFICE</b>	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 93/00983

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	FR,A,1 559 985 (HENKEL & CIE G.M.B.H.) 14 March 1969 cited in the application see the whole document & DE,A,1 669 347 cited in the application	1
A	EP,A,0 324 345 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 19 July 1989 cited in the application see the whole document	1-13
A	EP,A,0 249 908 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 23 December 1987 see the whole document & DE,A,3 620 780 cited in the application	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300983  
SA 73229

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 11/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0431609	12-06-91	DE-A- 3940536 CA-A- 2029480 JP-A- 3190930 US-A- 5151473	13-06-91 08-06-91 20-08-91 29-09-92
EP-A-0283156	21-09-88	CA-A- 1316538 JP-A- 63243089 US-A- 4777277	20-04-93 07-10-88 11-10-88
DE-A-3419405	28-11-85	CA-A- 1237559 DE-A- 3561473 EP-A, B 0165481 JP-B- 4069680 JP-A- 60258300 SU-A- 1344250 US-A- 4744794	07-06-88 25-02-88 27-12-85 06-11-92 20-12-85 07-10-87 17-05-88
DE-A-3317422	06-11-86	None	
FR-A-1559985	14-03-69	DE-A- 1669347	06-05-71
EP-A-0324345	19-07-89	DE-A- 3800629 JP-A- 1215900 US-A- 4931062	20-07-89 29-08-89 05-06-90
EP-A-0249908	23-12-87	DE-A- 3620780 CA-A- 1273754 JP-A- 63003100 SU-A- 1547712 US-A- 4799932 ZA-A- 8704447	23-12-87 11-09-90 08-01-88 28-02-90 24-01-89 21-12-87

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00983

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>9</sup>							
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C14C9/02; C08G77/38							
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE							
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup></th> </tr> <tr> <th>Klassifikationssystem</th> <th>Klassifikationssymbole</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Int.Kl. 5</td> <td>C14C ; C08G</td> </tr> </tbody> </table>		Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Kl. 5	C14C ; C08G
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>							
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole						
Int.Kl. 5	C14C ; C08G						
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>							
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>							
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>					
X	EP,A,0 431 609 (WACKER-CHEMIE GMBH) 12. Juni 1991 siehe das ganze Dokument ---	14					
X	EP,A,0 283 156 (DOW CORNING LTD.) 21. September 1988 siehe Ansprüche ---	14					
A	DE,A,3 419 405 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 28. November 1985 siehe das ganze Dokument ---	1-13					
A	DE,A,3 317 422 (DR. TH. BOEHME KG CHEM. FABRIK GMBH.) 6. November 1986 siehe das ganze Dokument ---	1-13					
		-/-					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist							
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist							
IV. BESCHEINIGUNG							
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts						
11.AUGUST 1993	18.08.93						
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevoilimächtigten Bediensteten						
EUROPAISCHES PATENTAMT	BLAS V.						

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	FR,A,1 559 985 (HENKEL & CIE G.M.B.H.) 14. März 1969 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,1 669 347 in der Anmeldung erwähnt	1
A	EP,A,0 324 345 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 19. Juli 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-13
A	EP,A,0 249 908 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 23. Dezember 1987 siehe das ganze Dokument & DE,A,3 620 780 in der Anmeldung erwähnt	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300983  
SA 73229

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11/08/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0431609	12-06-91	DE-A-	3940536	13-06-91
		CA-A-	2029480	08-06-91
		JP-A-	3190930	20-08-91
		US-A-	5151473	29-09-92
EP-A-0283156	21-09-88	CA-A-	1316538	20-04-93
		JP-A-	63243089	07-10-88
		US-A-	4777277	11-10-88
DE-A-3419405	28-11-85	CA-A-	1237559	07-06-88
		DE-A-	3561473	25-02-88
		EP-A, B	0165481	27-12-85
		JP-B-	4069680	06-11-92
		JP-A-	60258300	20-12-85
		SU-A-	1344250	07-10-87
		US-A-	4744794	17-05-88
DE-A-3317422	06-11-86	Keine		
FR-A-1559985	14-03-69	DE-A-	1669347	06-05-71
EP-A-0324345	19-07-89	DE-A-	3800629	20-07-89
		JP-A-	1215900	29-08-89
		US-A-	4931062	05-06-90
EP-A-0249908	23-12-87	DE-A-	3620780	23-12-87
		CA-A-	1273754	11-09-90
		JP-A-	63003100	08-01-88
		SU-A-	1547712	28-02-90
		US-A-	4799932	24-01-89
		ZA-A-	8704447	21-12-87

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82